

⑪公開特許公報(A)

昭54-159459

②Int. Cl.²
C 08 L 83/04
C 08 G 77/20

識別記号 ③日本分類
25(i) D 81

④内整理番号 ⑤公開
7167-4 J
7167-4 J

昭和54年(1979)12月17日
発明の数 1
審査請求 有

(全 6 頁)

⑥硬化し得る組成物

ドランド・ウエストブライア
3612

⑦特願 昭54-55194

⑧出願 昭54(1979)5月4日

優先権主張: ⑨1978年6月5日⑩米国(US)
⑪912794アメリカ合衆国ミシガン州ミツ
ドランド(番地なし)⑫発明者 ゲリー・エドワード・レグロウ
アメリカ合衆国ミシガン州ミツ

⑬代理人 弁理士 浅村皓 外4名

明細書

①発明の名称

硬化し得る組成物

②特許請求の範囲

③実質的に、

(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 単位 6 ないし 5 モル、
及び $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位 3 ないし
5 モルを含有する有機ポリシリカゲンであつて、しかも分子量が平均少くとも
500 のケイ素原子を有する前記有機ポリシリカゲンと、

(b) 前記(a)に対する、水素化ケイ素含有ポリシリカゲン交差結合用であつて、しかも前記(a)及び下記(c)中に存在する $\text{CH}_2 - \text{CHSi}^-$ のモル当り水素化ケイ素約 0.9 ないし約 1.1 モルを供給するのに十分な量において存在する酸(c)と、

(c) 酸水素化ケイ素と $\text{CH}_2 - \text{CHSi}^-$ との反応
に対し酸離作用をするのに十分な量の日光
酸素と、

④式:



を有する反応性希釈剤、

との混合物より成る改良された硬化し得る組成物。
四 (a)、(b) 及び (c) の合計量は 100 万部当り、白金少くとも 0.1 番量部を供給するのに十分な量で白金触媒(c)が存在する特許請求の範囲第 1 次記載の硬化し得る組成物。

四 (a) 及び (b) 中における $\text{CH}_2 = \text{CHSi}^-$ のモル当り水素化ケイ素約 1.0 モルを供給するのに十分な量で(c)が存在する特許請求の範囲第 1 次記載の硬化し得る組成物。

四 (a) 中の存在量を基準にして 20 ないし 50
重量部の量で存在する特許請求の範囲第 1 次記載の硬化し得る組成物。

四 (c) の存在量が 25 部であり、かつ (b) が 7.5 部存在する特許請求の範囲第 1 次記載の硬化し得る組成物。

⑤発明の詳細な説明

本発明は反応性希釈剤を含有する、硬化し得る

有機ポリシリコキサン樹脂に関する。

既撰有機基がメチル、エニル、ビニル及び（または）これらと類似の有機基である有機ポリシリコキサン樹脂は周知である。これらの物質は、ケイ素上の、過酸化物触媒作用を受けたビニル基、またはケイ素上のアルケニル基に対する、白金触媒作用された水素化ケイ素付加によるような種々の構造を経て硬化する。これらは有機ポリシリコキサン樹脂の粘り強さ、及び高強度における強度の保持のようない性質がそれらを注目用樹脂としての応用に有用ならしめている。

注目用に有用な樹脂は5.0ないし約0.0 Pa'sまたはそれ以上の屈度の高粘性を有するものである。これらの樹脂は所要の強度を有するとはい、一つの欠点を有する。それら樹脂は、その高粘性の故に使用に当つて取扱いが難めて強度である。すなわち、それら樹脂は所定の量に注目する際に漏れかに注入されず、かつ漏れが遅い。

それ故、いかにしても高粘性樹脂を、その強度の性質にふさわしく使用し、同時に並ましい取

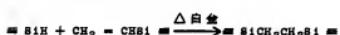
扱い性を得ることができるかということに関する問題が提起されている。

明らかなる解決法の一つは該樹脂を溶媒で希釈することである。しかしこの試みは注目用樹脂を硬化するために加熱する時に気泡捕獲（bubble entrapment）を行わなければならないことになる。それはまた注目された樹脂から溶媒を除去するという、時間のかかる工程を設けることにもなる。

取扱い上の問題を解決する最近の試みとしては、内部に微分子量交差結合剤を添加することである。例えばクラーク（Clark）は米国特許第2,949,930号明細書において、/構成要素（one-part）の、硬化化し得る注目用樹脂を示し、反応性アルケニル含有樹脂の一端として
 $[CH_2 - CH(CH_3)_2 SiO]_2 Si(C_6H_5)_2$ を使用することを披露している。このものは過酸化物触媒を使用することにより硬化される。これらの物質は/構成要素であること、すなわち主興味的成分を一概に混合し、かつ副産物を硬化させることなく好適

することができるという利点を有する。これらのものの欠点は、初期、過酸化物硬化した試験成要素物質が硬化するのに長時間を要するということである。

ミンタ（Mink）らは米国特許第3,944,519号明細書において硬化方式を、過酸化物硬化したビニルからアルケニル基に対する水素化ケイ素付加の白金触媒作用、すなわち



に変えることによって上記樹脂の硬化速度を増加することにより、上記後者の問題を克服している。すなわちミンタらはビニル含有ポリシリコキサン樹脂中にかいて微分量（低粘性）水素化ケイ素交差結合剤の有機ポリシリコキサンを使用して、アルケニルシリコキサン樹脂の硬化速度を高め、また粘性を減少させて、それを容易に取扱うことができるようにしてある。上記特許明細書は特定の水素化ケイ素含有交差結合剤のみが有効であることを教示しており、微分子量のビニル含有化合物の使

用については、該明細書中に示され、または掲載されていない。

今回特許の低分子量のビニル含有化合物を添加することにより、高粘性的注目用樹脂の適度な機械的性質を犠牲にすることなく注目用樹脂をより低粘性ならしめ得ることを見出した。

本発明は、(a) $C_6H_5Si(O_2)_2$ 単位 6.7ないし5.5モル及び $CH_2 - CH(CH_3)_2 SiO_2$ 単位 3.3ないし1.5モルを含有する有機ポリシリコキサンであつて、しかも分子量が平均少くとも5個のケイ素原子を有するものと；(b) 前記(a)に対する、水素化ケイ素含有交差結合剤であつて、しかも前記(a)及び下記(b)中に存在する $CH_2 - CHSi$ の1モルあたり、水素化ケイ素約0.9ないし1.1モルを含有するのに十分な量において存在するものと；(c) 水素化ケイ素と $CH_2 - CHSi$ との反応に對して無反応を示すのに十分な量の白金触媒との混合物より実験的に成り；又：

$[CH_2 - CH(CH_3)_2 SiO]_2 Si(C_6H_5)_2$ を有する反応性化合物を添加することを特徴とする改良をし

た、改良された硬化し得る組成物より成る。

本発明において該有機ポリシロキサン樹脂(4)は基質樹脂である。この樹脂(4)の臨界的等歯は、硬化された組成物に適ましい機械的強度を与えるのに十分に高い粘性を有することである。樹脂(4)は、上記に施じたミンクらにより述べられたものと本質的に同一であり、6.7ないし8.5モル%の範囲におけるモノエニルシロキシ単位と、3.3ないし1.5モル%の範囲におけるジメチルビニルシロキシ単位とより成るものである。好みしくは、樹脂(4)はそのエニルシロキシ単位1.5モル%と、ジメチルビニルシロキシ単位2.5モル%とより成るものである。

この樹脂は、対応するクロロシランまたはアルコキシシランの使用の加水分解及び縮合技術により容易に製造される。樹脂(4)の分子量に対しては、いかなる上限も存在しないようと思われるけれど、該樹脂は分子当たり少くとも2個のケイ素原子を有する基團度を持つべきである。これは該製品における適切な機械的強度を保証するためである。

また樹脂(4)は、例えばアルカリ配合触媒により処理して該樹脂中のシリノール含量を減少させることもできる。

水素化ケイ素含有シロキサン(5)は該硬化し得る組成物中に於いて交差結合剤及び硬化剤としての役目をする。この物質は、共存することができ、かつ該硬化する組成物に適ましい性質を与える任意の水素化ケイ素含有シランまたはシロキサンでよい。この物質は例えば前記ミンクらの特許明細書第2類、第23～25行に記載される重合体、または $(E(CH_3)_2SiO)_2Si(C_6H_5)_2$ もしくは $(E(CH_3)_2SiO)_3SiC_6H_5$ でよい。該交差結合剤は分子当たり少くとも2個のケイ素原子を有しなければならない。該硬化し得る組成物中に於いて、アルケニル基/モル当たり水素化ケイ素0.9ないし1.1モルを与えるのに十分な量が存在しなければならない。該具の組成に対して好みしいのは水素化ケイ素/モル対アルケニル/モルの比である。又並合剤(6)は、例えば対応するシラン類の共加水分解のような並合剤に公知の使用の技術により

製造することができる。

白金触媒(7)は、白金金属を微粉化して、種々の担持上の白金としたものから、ヘキチクロロ白金(IV)酸(第二塩化白金酸)及び錫白金化合物に至るまでの範囲の任意の剛知形態の触媒白金等である。少量の溶媒中の第二塩化白金酸または $[(R_3P)_2PtCl_2]_2$ (式中Rはメチル、エチル、プロピルまたはブチルである)が好みしい。

成分(4)、(5)及び(6)の合計の1/100重量部量より、白金少くとも0.1重量部が存在すべきであり、1/100重量部、Pt/～～0部が好みしい。

本発明の特徴である成分は成分(4)すなわちビニル含有シロキサン希釈剤

$(CH_2=CH(CH_3)_2SiO)_2Si(C_6H_5)_2$ である。

この希釈剤(4)と成分(4)とを、(4)対(4)の比20/80ないし50/50に於いて混合すると、最大粘度約2.5 Pa·s⁻¹を有する無溶剂物質が生成する。好みしい比は樹脂(4)と樹脂(4)とである。この特徴物質は多くの類似物質の中で不発易に有効であつた唯一のものである。 $(CH_2=CH(CH_3)_2SiO)_2$ は於

りにも揮発性に過ぎず、一方

$(C_6H_5)(CH_3)(CH_2=CH)SiO$ 及び

$(CH_2=CH(CH_3)_2SiO)_2SiCH_3(C_6H_5)$ は非揮発性ではあるけれど試験された樹脂の機械的性質を低下させた。この物質は上記成分(4)に対して示したものと同一の方法により容易に製造される。

一般的に2成分系に対しては成分(4)を、少量の樹脂樹脂(4)及び硬化に必要な触媒と共にパッケージ(package)に混合する。残りの樹脂樹脂(4)及び交差結合剤(5)を共に混合し、第2の包装を形成する。これらの個々の材料を混合する手段及び結果は、それら材料が均質である限り臨界的ではない。上記2つの包装は、それらを使用する適当な時間に混和して所定の場所に注釈することができる。この組成物は加熱すると直ちに硬化する。他の物質を該組成物と混合すべき場合には、金属成物の取扱い時にそれら物質を添加するよりも、それぞれの包装に、それらの調査中に混入すべきである。本発明の樹脂組成物中に混入されることのできる、他の物質はガラス軟化、軟化点シリカ、被

鉛石英、ケベガラス、アスペスト、マルク、カーボンプラント、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウムまたはそれらの混合物のような慣用の光てん素である。また顎料、染料、硬化防止剤、硬化抑制剤及び阻塞性剤もそれら複質に包含される。

該硬化し得る組成物は、任意の慣用の樹脂で注型または含浸に使用することができる。

成分(b)、(d)、(e)及び(f)は任意の上記の所定の濃加剤と共に混合し、しかも均質に混合することができます。次いで該組成物を所定の形状に構成し、通常には例えば1/00～1/50℃のような昇温された油圧において硬化させる。取る場合には、硬化された材料を例えば200℃までの昇温された油圧において二次硬化することが望ましいことがある。

下記の実施例は従来技術における操作方法と比較するためのものであり、これら実施例は特許請求の範囲に記載の本発明を規定するものではない。実施例1

モノエチルシリキシ単位 7.5 モルとビニル

ジメチルシリキシ単位 2.5 モルとより成る基團複合を製造し、「A」と命名した。「B」、「C」及び「D」と命名した種々のタイプの交差結合剤を製造し、下記第Ⅰ表に示す量で慣用の技術によりAと混合した。BとAとの混合物は下記第Ⅱ表、中央欄にかける前記ミンクらの米国特許

第3,944,519号明細書に示される従来技術の例である。Bは $(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ であり、Cは $(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ であり、かつDはジエチルシリキシ単位 3.5 モルと、 HOCH_2SiO 単位 3.5 モルと、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位 1.0 モルとである。触媒はトルエン中にかける $1/5 [(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_{1/2}\text{FeCl}_2$ であつた。実施例1、2及び3は本発明の範囲外であり、従来の技術を示す。

実施例4、5及び6は本発明を説明するものであり、かつ(d)、

$(\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ の添加の効果を示す。該組成物を製造した。この組成物の一の構成要素は過酸化水素と交差結合剤(f)と

であり、第二の構成要素は成分(d)と、触媒と、組体としての少量の成分(a)とであつた。該第一の構成要素対第二の構成要素の比は1/0：/であつた。結果を下記第Ⅱ表に示す。

実施例2

本実施例は従来技術の希釈剤 $(\#V1MeSi)_2\text{O}$ と本発明の希釈剤との比を説明するものである。従来技術の希釈剤の量を増加させるにつれて、得られる強度の伸び強さ(stress strength)は低下する。希釈剤を増加させれば粘度が減少して基團衝突を容易に取扱うことができる。

前記の実施例7、8及び9は反応性希釈剤としての $(\#V1MeSi)_2\text{O}$ の使用を示す。上式中ににおいて $\#$ は C_6H_5- であり、 $V1$ は $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ であり、かつ Me は CH_3- である。再び2構成要素組成物を製造したが、この場合第一の構成要素は過酸化水素(a)と交差結合剤(f)とであり、第二の構成要素は $(\#V1MeSi)_2\text{O}$ と、触媒と、組体としての成分(d)の少量とであつた。該第一の構成要素対第二の構成要素の比は1/0：/であつた。結果

は前記実施例1に使用したものと同一であつた。

表 I 数

実験 番号	構成元素				未被化 率 ppm	未被化時 粘度 Pa·s	被化時 曲げ強さ· psi	被化時 正規 モジユラス psi × 10 ⁵	被化時 正規 モジユラス psi × 10 ⁵	正規/正割 比
	A	B	C	D						
1	74.3	25.7		10	3.0	5500	1.25	0.163	7.67	
2	81.4		18.6	10	3.0	7500	1.40	0.50	2.80	
3	70			30 10 >400	10	7500	1.54	0.85	1.81	

表 II 数

実験 番号	構成元素				被化後 未吸分 (4) ppm	第一構成元素の 25°Cにおける 粘度 Pa·s	被化時 曲げ強さ· psi	被化時正規 モジユラス psi × 10 ⁵	被化時正割 モジユラス psi × 10 ⁵	正規/正割 比	
	A	B	C	D							
4	78.3	29.2		2.5	10	5.0	3255	0.933	0.128	7.29	
5	86.2		21.3	2.5	10	3.0	6133	1.27	0.428	2.97	
6	74			33.5	2.5	10	5.0	7543	1.72	1.01	1.69

結果

実験 番号	金剛成 分 A	金剛成 分 B	金剛成 分 ($\#VIMeSi$) ₂ O ppm	試験 温度 度、 Pa・s	25°Cにおける 粘度 と同一測定条件の 全成分の粘度 Pa・s		硬化時正接 モジユラス $psi \times 10^5$	硬化時正則 モジユラス $psi \times 10^5$	正接/正則 比	
					25°Cにおける 粘度 度、 Pa・s	25°Cにおける 硬化時 モジユラス psi				
7	29.2	29.2	1.67	10	3.3	17.8*	3434	796	1.28	6.2
8	26.6	30.2	3.33	10	2.1	4.8	1667	259	1.29	2.00
9	24.0	31.0	5.00	10	水で希釈	水で希釈	549	0.42	----	----

* 粘度に不適当

K 図面の簡単な説明

飛竹図面は黄面中ににおける ($\#VIMeSi$)₂O 構成
の量の関係を示すグラフ図である。

物質中における構成量
 $(\#VIMeSi)_2O$ 構成量

代理人 江 村 勝
外社名

